

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 332 001
A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 89103384.7

(51) Int. Cl. 4: **C07C 51/43 , C07C 51/36**

(22) Anmeldetag: 27.02.89

(30) Priorität: 07.03.88 DE 3807409

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.09.89 Patentblatt 89/37(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf
Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

(72) Erfinder: Struve, Alfred, Dr.
Am Eichelkamp 53
D-4010 Hilden(DE)
Erfinder: Baumann, Horst, Dr.
Vogelwarte 17
D-5653 Leichlingen(DE)
Erfinder: Schmid, Karl-Heinz, Dr.
Stifterstrasse 10
D-4020 Mettmann(DE)
Erfinder: Meffert, Alfred, Dr.
Marie-Curie-Strasse 10
D-4019 Monheim(DE)

(54) Verfahren zur Isolierung bzw. Reinigung von im wesentlichen methylverzweigten, gesättigten
C12-C24-Fettsäuren.

(57) Ein Verfahren zur Isolierung bzw. Reinigung von im wesentlichen methylverzweigten, gesättigten C₁₂-C₂₄-
Fettsäuren aus technischen Fettsäuregemischen, die neben den methylverzweigten gesättigte und ungesättigte,
jeweils geradkettige sowie methylverzweigte, ungesättigte Fettsäuren enthalten, wobei die technischen Fettsäu-
regemische zunächst katalytisch hydriert und anschließend die methylverzweigten, gesättigten Fettsäuren
abgetrennt werden, und wobei vor der Hydrierung gegebenenfalls eine Umnetzvortrennung vorgesehen ist,
ergibt die gewünschten Produkte mit hoher Ausbeute und Reinheit.

EP 0 332 001 A2

Xerox Copy Centre

Verfahren zur Isolierung bzw. Reinigung von im wesentlichen methylverzweigten, gesättigten C₁₄-C₂₄-Fettsäuren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Isolierung bzw. Reinigung von im wesentlichen methylverzweigten gesättigten C₁₄-C₂₄-Fettsäuren aus technischen Fettsäuregemischen, die neben den methylverzweigten C₁₄-C₂₄-Fettsäuren gesättigte und ungesättigte, jeweils geradkettige C₁₀-C₂₄-Fettsäuren sowie methylverzweigte, ungesättigte C₁₄-C₂₄-Fettsäuren enthalten, wobei die technischen Fettsäuregemische katalytisch hydriert und die in dem hydrierten Fettsäuregemisch enthaltenen, im wesentlichen methylverzweigten, gesättigten C₁₄-C₂₄-Fettsäuren von den gesättigten, geradkettigen C₁₀-C₂₄-Fettsäuren abgetrennt und gegebenenfalls in üblicher Weise, insbesondere durch Destillation, gereinigt werden.

Methylverzweigte, gesättigte und ungesättigte C₁₀-C₂₄-Fettsäuren entstehen als Nebenprodukt bei der thermischen oder katalytischen Dimerisierung der entsprechenden ungesättigten, geradkettigen Fettsäuren. Die Struktur der bei der Dimerisierung von Tallölfettsäuren gebildeten, sogenannten Isostearinsäuren wurde beschrieben, vgl. J. Am. Oil Chem. Soc. (1979), Vol. 56, pp. 823A - 827A; ibid. (1974), Vol. 51, pp. 522 - 527; ibid. (1985), Vol. 62, 888 - 891.

Isostearinsäuren sind bei Umgebungstemperatur flüssig und infolge ihres gesättigten Charakters oxidationsunempfindlich und sind daher interessante Zwischenprodukte, insbesondere für die Herstellung von Schmierstoffen und Komponenten von kosmetischen Präparaten und Textilbehandlungsmitteln. Es sind daher mehrere Verfahren zur Isolierung und Reinigung von Isostearinsäuren aus bei der Fettsäuredimerisierung erhaltenen Fettsäuregemischen beschrieben worden. So beschreibt die US-PS 2 812 342 ein Verfahren, gemäß dem die bei der Dimerisierung von C₁₈-Fettsäuren anfallenden technischen Fettsäuregemische mit üblichen Nickelkatalysatoren und Wasserstoff unter Druck hydriert und die erhaltenen Isostearinsäuren gemäß einem aus der US-PS 2 293 676 bekannten Verfahren, nämlich durch Lösen in einem geeigneten Lösemittel und Auskristallisieren bei erniedrigten Temperaturen, isoliert werden.

Es wurde nun gefunden, daß man methylverzweigte gesättigte C₁₄-C₂₄-Fettsäuren unter Vermeidung der aus Gründen der Arbeitssicherheit unerwünschten Lösemitteltrennung erhalten kann, wenn man ihre Abtrennung aus des eingangs erwähnten, hydrierten technischen Fettsäuregemischen mittels einer Umnetztrennung vornimmt. Die Umnetztrennung ist ein bekanntes Verfahrensprinzip, vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Vol. A10, pp. 265 - 266 (1987), zur Abtrennung von Stearinsäure aus technischen Ölsäuregemischen; sie wird auch als fraktionierte Kristallisation in Anwesenheit von Netzmitteln bezeichnet.

Demgemäß ist das Verfahren der Erfindung dadurch gekennzeichnet, daß man methylverzweigte, gesättigte C₁₄-C₂₄-Fettsäuren von geradkettigen, gesättigten C₁₀-C₂₄-Fettsäuren aus hydrierten Fettsäuregemischen der eingangs genannten Art durch eine gegebenenfalls mehrstufige Umnetztrennung abtrennt.

Das Verfahren der Erfindung ist auf alle technischen Fettsäuregemische anwendbar, die methylverzweigte, gesättigte und gegebenenfalls auch methylverzweigte, ungesättigte C₁₄-C₂₄-Fettsäuren enthalten. Bevorzugt geht man von technischen Fettsäuregemischen aus, die überwiegend C₁₆-C₂₂-Fettsäuren enthalten, die bei der Dimerisierung der entsprechenden ungesättigten Fettsäuren, insbesondere von an ungesättigten C₁₈-Fettsäuren reichen Fettsäuregemischen, anfallen.

Die erfindungsgemäß eingesetzte Umnetztrennung stößt bei den hydrierten technischen Fettsäuregemischen, die mehr als etwa 30 Gew.-% Stearinsäure enthalten, auf Schwierigkeiten, weil sich bei diesen eine Dispersion der gesättigten, geradkettigen Fettsäuren nicht oder nur schwer ausbildet.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung unterwirft man daher technische Fettsäuregemische, die einen Gehalt an Stearinsäure von mehr als 30 Gew.-% nach der Hydrierung erwarten lassen, vor der katalytischen Hydrierung einer Umnetzvortrennung, um die gesättigten, geradkettigen C₁₀-C₂₄-Fettsäuren abzutrennen.

Die Hydrierung der in den eingesetzten technischen Fettsäuregemischen enthaltenen ungesättigten Fettsäuren erfolgt mit üblichen Palladium- oder Nickelkatalysatoren bei erhöhtem Druck und Temperaturen; bevorzugte Hydrierungstemperaturen liegen im Bereich von 150 bis 220 °C. Im übrigen entsprechen die Hydrierungsbedingungen denen einer üblichen Fettsäurehärtung, vgl. Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, (1977) Vol. A10, pp. 267 - 269.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung unterwirft man zur Abtrennung der methylverzweigten, gesättigten C₁₄-C₂₄-Fettsäuren die katalytisch hydrierten Fettsäuregemische einem zweistufigen Umnetzverfahren, wobei die Trenntemperatur der zweiten Trennstufe mindestens 10 °C unter derjenigen der ersten Trennstufe liegt. Dabei wird die in der ersten Stufe erhaltene methylverzweigte, gesättigte Fettsäurefraktion einer sich unmittelbar anschließenden zweiten Umnetztrennung bei tieferer Temperatur unterzogen, um zusätzliche Anteile an gesättigten, geradkettigen Fettsäuren zu entfernen.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von bevorzugten Ausführungsbeispielen näher erläutert.
In den Beispielen wurde eine Monomerfettsäure eingesetzt, die als Nebenprodukt bei der Dimerisierung von Tallöfetsäure erhalten worden war.

Die eingesetzte Monomerfettsäure wies die folgenden Analysenwerte auf:

- 5 Säurezahl (SZ) 173,7
Verseifungszahl (VZ) 184,1
Jodzahl (JZ) nach Kaufmann 69,5
Hydrierjodzahl (HJZ) (mit Pd/C in Eisessig bei 20 °C und ca. 1 bar Wasserstoff) 40
unverseifbare Anteile 8,0
 - 10 Steigschmelzpunkt 31 °C.
- Das mit Pentadecansäure-methylester als innerem Standard aufgenommene Gaschromatogramm zeigte 5,5 % Palmitinsäure, 12,2 % Stearinsäure sowie 12 % "Ölsäuren" (9-Octadecensäure, Elaidinsäure und stellungsisomere Octadecensäuren) an. Die Hauptmenge der Fettsäuren bestand aus methylverzweigten Fettsäuren, die gehäuft im Peakbereich zwischen Palmitin- und Stearinsäure auftraten und nicht genau
- 15 quantifizierbar sind.

Beispiel 1.

- 20 200 g der oben beschriebene Monomerfettsäure wurden mit 2 g Pd/C-Katalysator (5 % Pd auf Kohle; Engelhard-Katalysator) und 20 bar Wasserstoff bei 200 °C hydriert. Das vom Katalysator abfiltrierte Hydrierungsprodukt wies eine Jodzahl von 15,2 auf.
- 150 g der so gehärteten Monomerfettsäure wurden im geschmolzenen Zustand bei ca. 50 °C in einen sogenannten Schaber-Rührer (mit Kühlmantel versehenes, zylindrisches Gefäß aus Edelstahl mit flachem
- 25 Boden und U-förmigem, dicht an die Wandung angepaßtem Rührer) zusammen mit 112,5 g einer ca. 50 °C warmen Netzmittellösung (Gewichtsverhältnis von Monomerfettsäure zu Netzmittellösung 1 : 0,75) gegeben. Die Netzmittellösung bestand aus Wasser (98,7 %), 0,33 g (0,3 % Natriumdecylsulfat) und 1,12 g (1 %) Magnesiumsulfat. Durch den Kühlmantel des Schaber-Rührers wurde auf 20 °C thermostatisiertes Wasser geschickt. Das Gemisch aus Fettsäure und Netzmittellösung wurde unter Rühren bei ca. 60 Umdrehungen
- 30 pro Minute zur Kristallisation gebracht. Nach 40 min wurden weitere 187,5 g 20 °C warme Netzmittellösung hinzugefügt. Es wurde noch 5 min bei 20 °C weitergerührt. Die entstandene dünnflüssige Dispersion wurde in einer Becherzentrifuge (Fa. Heraeus Christ) bei 4000 Umdrehungen pro Minute 5 min lang zentrifugiert. Dabei erfolgte eine Auftrennung in eine leichtere, weitgehend netzmittelfreie methylverzweigte Fettsäure und eine schwerere Phase, bestehend aus der wäßrigen Netzmittellösung und den darin dispergierten
- 35 kristallinen Anteilen an geradkettigen, gesättigten Fettsäuren. Nach Abtrennung der methylverzweigten Fettsäurefraktion wurde die Wasserphase mit den Fettsäurekristallen (Smp. weniger als 60 °C) in einem auf 90 °C erhitzten Scheiderohr aufgetrennt. Die aufgetrennten Anteile an flüssigen und festen Fettsäuren verhielten sich gewichtsmäßig wie 69,5 : 31,5. Der Festanteil wies eine Jodzahl von 2 und einen Schmelzpunkt von 46 bis 48 °C, der Flüssiganteil eine Jodzahl von 19,3 und einen Trübungspunkt von
- 40 16 °C auf.

Beispiel 2.

- 45 An der vorstehend beschriebenen Monomerfettsäure wurde die Verfahrensvariante mit Umnetzvortrennung wie folgt demonstriert:
- 40 kg geschmolzene Monomerfettsäure wurden in einem Kessel mit eng an die Wandung angepaßtem Gitterrührer zusammen mit 30 kg der im Beispiel 1 beschriebenen Netzmittellösung (Gewichtsverhältnis 1 : 0,75) unter Rühren bei ca. 60 Umdrehungen pro Minute von ca. 50 °C auf 20 bis 22 °C heruntergekühlt, und
- 50 zwar durch Beschickung des Kühlmantels des Kessels mit 19 bis 20 °C warmem Wasser.
- Anschließend wurden unter fortgesetztem Rühren weitere 50 kg der auf 20 °C temperierten Netzmittellösung hinzugegeben (Gewichtsverhältnis Fettsäure : Netzmittellösung insgesamt 1 : 2). Nach weiterem ca. 20-minütigem Rühren wurde die entstandene dünnflüssige Dispersion mit einer Vollmantelzentrifuge getrennt. Es erfolgte Auftrennung in eine leichtere, mit wenig Netzmittellösung (ca. 5 %) austretende flüssige
- 55 Fettsäure und in eine schwerere Phase aus Netzmittellösung und darin dispergierten Fettsäurekristallen. Die gewichtsmäßige Fettsäureaufteilung betrug 85 (flüssig) : 15 (fest).
- Nach Beendigung des Trennvorgangs in der Zentrifuge wurden beide Fraktionen auf ca. 80 °C erhitzt. Die separierenden Netzmittellösungen wurden abgelassen; die Fettsäuren wurden zweimal mit Wasser bei

80 °C gewaschen. Die flüssige Fraktion wurde im Vakuum (ca. 20 mbar) bei 100 °C unter Rühren getrocknet und mit 2 % eines üblichen Nickelkatalysators (enthaltend ca. 25 % Nickel auf Kieselgur) bei 200 °C mit 20 bar Wasserstoff hydriert. Das vom Katalysator abfiltrierte Produkt wies eine Jodzahl von 28 und einen Steigschmelzpunkt von 36 °C auf.

5 25 kg des gehärteten Produktes wurden erneut in der oben beschriebenen Weise, d.h. bei 20 °C und mit dem gleichen Verhältnis von Fettsäure zu Netzmittellösung, umgenetzt, dispergiert und getrennt. Es ergab sich eine Auftrennung von flüssiger zu fester Fettsäure im Gewichtsverhältnis von 74 : 26.

Die in der vorstehenden Stufe erhaltene flüssige Fettsäure wurde unmittelbar im netzmittelfeuchten Zustand einer weiteren Umnetztrennung unterworfen, wobei die Abkühlung bei ca. 40 °C begann und bei 10 °C endete. Alle übrigen Maßnahmen wurden wie oben beschrieben getroffen.

Nunmehr ergab sich eine Auftrennung in der Zentrifuge im Verhältnis von 89 (flüssig) : 11 (fest).

Nach Beendigung der Trennung wurde der flüssige Anteil wie oben im Anschluß an die erste Trennstufe beschrieben, gereinigt und getrocknet.

Der Flüssiganteil aus der letzten Trennstufe (89 %) wurde im Vakuum bei 0,5 mbar destilliert. Man erhielt:

9 % Vorlauf (Sdp. 50 bis 150 °C/0,5 mbar)

82 % Hauptlauf (Sdp. 150 bis 165 °C/0,5 mbar)

9,5 % Rückstand.

Für die methylverzweigten, gesättigten Fettsäuren ergab sich als Endausbeute 56 % (vor der Destillation) bzw. 46 % (Hauptlauf der Destillation).

In der nachfolgenden Tabelle sind die Analysen von Produkten der verschiedenen Trennstufen zusammengefaßt.

Tabelle

25

30

35

40

	1. Trennung		2. Trennung ¹⁾		3. Trennung		Destillation	
Auftrennung (Gew.-Teile; flüssig : fest)	85 : 15		74 : 26		89 : 11		82 ²⁾ : 9 ³⁾	
Analyse								
SZ	170	192	160	174	161	168	172	99
VZ	181	196	176	186	175	184	183	113
JZ	78	24	33	16	34	22	25	92
HJZ	42	17	<2	<2	<2	<2	<2	-
Trübungspunkt (°C)	17	-	12	-	6	-	8	-
Smp. (°C)	-	43-9	-	40-3	-	30-40	-	-
C ₁₆ ges. ⁴⁾	4,4	11	3,9	7	3,5	10	4,1	2,6
C ₁₈ ges. ⁴⁾	3,8	51	4,1	40	3,2	16	4,8	0,8

1) mit gehärtetem Produkt (JZ 28)

2) Hauptlauf

3) Vorlauf

4) Palmitinsäure

5) Stearinsäure

50 Beispiel 3

Die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens nach Art des Beispiels 1 führte bei der folgenden Monomerfettsäure wegen des hohen Gehalts an geradkettigen Verbindungen (> 30 %) nicht zu einer Dispersion, sondern zur Bildung grober Zusammenballungen:

55 St. 171,9

VZ. 182,0

JZ. 77,8

HJZ. 38,0

1,8 % Palmitinsäure
 12,5 % Stearinsäure
 19,3 % "Ölsäuren"

- Hier war daher eine Vortrennung notwendig. D.h. diese Monomerfettsäure wurde gemäß den unter
 5 Beispiel 2/1. Trennstufe beschriebenen Bedingungen einer Umnetztrennung unterworfen. Dabei wurde eine
 Auftrennung um 13,4 % Festanteil mit JZ. 34,5 und 86,6 % Flüssiganteil mit Jodzahl 85,9 erreicht. Der
 Festanteil bestand zu über 50 % aus Stearinsäure. Im Flüssiganteil lag die Summe an geradkettigen
 Fettsäuren jetzt deutlich unter 30 %. Damit war die Voraussetzung für die Anwendung des im Beispiel 1
 beschrittenen Weges gegeben.

10

Ansprüche

1. Verfahren zur Isolierung bzw. Reinigung von im wesentlichen methylverzweigten, gesättigten C₁₄-
 15 C₂₄-Fettsäuren aus technischen Fettsäuregemischen, die neben den methylverzweigten C₁₄-C₂₄-Fettsäuren
 gesättigte und ungesättigte, jeweils geradkettige C₁₀-C₂₄-Fettsäuren sowie methylverzweigte ungesättigte
 C₁₄-C₂₄-Fettsäuren enthalten, wobei die technischen Fettsäuregemische katalytisch hydriert und die in dem
 hydrierten Fettsäuregemisch enthaltenen, im wesentlichen methylverzweigten, gesättigten C₁₄-C₂₄-Fet-
 20 tsäuren von den gesättigten, geradkettigen C₁₀-C₂₄-Fettsäuren abgetrennt und gegebenenfalls in üblicher
 Weise, insbesondere durch Destillation, gereinigt werden, dadurch gekennzeichnet, daß man die methylver-
 zweigten, gesättigten C₁₄-C₂₄-Fettsäuren von den geradkettigen, gesättigten C₁₀-C₂₄-Fettsäuren durch eine
 gegebenenfalls mehrstufige Umnetztrennung abtrennt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man von technischen Fettsäuregemischen
 ausgeht, die überwiegend C₁₆-C₂₂-Fettsäuren enthalten.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man technische Fettsäuregemi-
 25 sche, die einen Gehalt an Stearinsäure von mehr als 30 Gew.-% nach der Hydrierung erwarten lassen, zur
 Abtrennung der gesättigten, geradkettigen C₁₀-C₂₄-Fettsäuren vor der katalytischen Hydrierung einer
 Umnetzvortrennung unterwirft.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man zur
 30 Abtrennung der methylverzweigten, gesättigten C₁₄-C₂₄-Fettsäuren die katalytisch hydrierten Fettsäurege-
 mische einer zweistufigen Umnetztrennung unterwirft, wobei die Trenntemperatur der zweiten Trennstufe
 mindestens 10° C unter derjenigen der ersten Trennstufe liegt.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die
 Hydrierung der ungesättigten Fettsäuren in Gegenwart von Nickel- oder Palladiumkatalysatoren bei Über-
 35 druck und bei Temperaturen von 150 bis 220° C vornimmt.

40

45

50

55

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 332 001 A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 89103384.7

(51) Int. Cl.⁵: **C07C 51/43, C07C 51/36,
C07C 51/42, C11B 7/00**

(22) Anmeldetag: 27.02.89

(30) Priorität: 07.03.88 DE 3807409

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.09.89 Patentblatt 89/37

(64) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(66) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 09.01.91 Patentblatt 91/02

(71) Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf
Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

(72) Erfinder: Struve, Alfred, Dr.
Am Eichelkamp 53
D-4010 Hilden(DE)
Erfinder: Baumann, Horst, Dr.
Vogelwarte 17
D-5653 Leichlingen(DE)
Erfinder: Schmid, Karl-Helz, Dr.
Stifterstrasse 10
D-4020 Mettmann(DE)
Erfinder: Meffert, Alfred, Dr.
Marie-Curie-Strasse 10
D-4019 Monheim(DE)

(54) Verfahren zur Isolierung bzw. Reinigung von im wesentlichen methylverzweigten, gesättigten
C12-C24-Fettsäuren.

(57) Ein Verfahren zur Isolierung bzw. Reinigung von im wesentlichen methylverzweigten, gesättigten C₁₄-C₂₄-Fettsäuren aus technischen Fettsäuregemischen, die neben den methylverzweigten gesättigten und ungesättigten, jeweils geradkettigen sowie methylverzweigten, ungesättigten Fettsäuren enthalten, wobei die technischen Fettsäuregemische zunächst katalytisch hydriert und anschließend die methylverzweigten, gesättigten Fettsäuren abgetrennt werden, und wobei vor der Hydrierung gegebenenfalls eine Umnetzvortrennung vorgesehen ist, ergibt die gewünschten Produkte mit hoher Ausbeute und Reinheit.

EP 0 332 001 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 10 3384

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	DE-A-2 420 623 (HENKEL CIE GMBH) * Seiten 22-28 *	1,2	C 07 C 51/43 C 07 C 51/36 C 07 C 51/42 C 11 B 7/00
A	DE-A-2 030 529 (HENKEL KGAA) * Ansprüche; Seiten 12-15 *	1,2	
A	DE-A-1 965 644 (HENKEL KGAA) * Ansprüche; Spalten 6-12 *	1,2	
A	US-A-2 800 493 (WERNER STEIN et al.) * Spalten 9,10,19-22 *	1,2	
A	EP-A-0 014 439 (HENKEL) * Seiten 9,10; Ansprüche *	1,2	
A,D	US-A-2 812 342 (R.M. PETERS et al.) * ganzes Dokument *	1,2	
A,D	US-A-2 293 676 (L.D. MYERS et al.) * ganzes Dokument *	1	
A,D	THE JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY Band 56, November 1979, Seiten 823-826; D.V. KINSMAN: "Isostearic and Other Branched Acids" * ganzes Dokument *	1,2	
A,D	JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY Band 51, 1974, Seiten 522-527; D.H. MCMAHON et al.: "Characterization of Products from Clay Catalyzed Polymerization of Tall Oil Fatty Acids"	1,2	
A,D	JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY Band 62, Nr. 5, Mai 1985, Seiten 888-891; Y. NAKANO et al.: "Thermal Alteration of Oleic Acid in the Presence of Clay Catalysts with Co-Catalysts" * ganzes Dokument *	1,2	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Berlin		08 Oktober 90	RUFET J.M.A.
KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTE		E: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet		D: in der Anmeldung angeführtes Dokument	
Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument	
A: technologischer Hintergrund			
O: nichtschriftliche Offenbarung			
P: Zwischenliteratur			
T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	